

海底管道腐蚀产物对缓蚀剂效率的影响

余晓毅¹, 常炜¹, 胡丽华¹, 张雷², 路民旭²

(1.中海油研究总院, 北京 100026; 2.北京科技大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究海底管道中的腐蚀产物对缓蚀剂效率的影响, 对海底管道运行过程中缓蚀剂的使用提出建议。**方法** 采用高温高压反应釜模拟现场作业条件进行 CO₂ 腐蚀实验, 采用失重法测定海底管道钢试片的全面腐蚀速率, 采用扫描电子显微镜观测试片微观表面形貌, 实验评价已发生腐蚀试片和清除腐蚀产物试片的全面腐蚀速率和缓蚀剂效率。**结果** 在经过 CO₂ 预腐蚀并覆盖腐蚀产物膜后, 高效缓蚀剂 H 的缓蚀效率为 75%, 低于直接作用于裸钢时的缓蚀效率 90%。清除腐蚀产物后, 缓蚀剂 H 的效率为 80%, 比未清除前的缓蚀效率有所提高, 低于常用的缓蚀剂效率设计值 85%, 且试片的全面腐蚀速率有所降低。**结论** 在海底管道投产后, 应避免初期缓蚀剂加注不当或不足发生的 CO₂ 腐蚀, 如果通过铁离子含量检测等方法已检测发生比较严重的 CO₂ 腐蚀, 应及时采取清管和后续预膜措施, 必要时应及时调整缓蚀剂加注剂量或缓蚀剂类型。

关键词: 腐蚀产物; 缓蚀剂; 海底管道; 缓蚀剂效率; CO₂ 腐蚀; 碳钢

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)05-0062-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.05.009

Influence of Corrosion Scales on the Corrosion Inhibitor Efficiency in Submarine Pipelines

YU Xiao-yi¹, CHANG Wei¹, HU Li-hua¹, ZHANG Lei², LU Min-xu²

(1.CNOOC Research Institute, Beijing 100026, China;

2.University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the influence of corrosion scales on the corrosion inhibitor efficiency in submarine pipelines, and to give suggestions for the usage of corrosion inhibitors during the operation of submarine pipelines. **Methods** With a high-temperature and high-pressure reaction vessel simulating the operation condition on site, the corrosion rates of submarine pipeline steel coupons were measured using weight loss method, and the micro-morphology of the test specimen was observed via scanning electron microscopy. The general corrosion rate and inhibition efficiency on both the eroded specimens and the specimens that were eroded but the corrosion scales were erased, were evaluated according to the test results. **Results** When the test specimen was pre-eroded by CO₂ and covered by corrosion-scales, the inhibition efficiency of the high-efficiency corrosion inhibitor H was 75%, which was lower than its inhibition efficiency on the bare steel, i.e. 90%. After corrosion scales were re-

收稿日期: 2016-01-11; 修订日期: 2016-04-21

Received: 2016-01-11; Revised: 2016-04-21

作者简介: 余晓毅 (1986—), 男, 硕士, 防腐工程师, 主要研究方向为海洋工程防腐设计。

Biography: YU Xiao-yi(1986—), Male, Master, Corrosion engineer, Research focus: corrosion design for offshore engineering.

moved, the inhibition efficiency of inhibitor H was 80%, which was higher than the inhibition efficiency on un-cleaned eroded specimen, but still lower than the inhibition efficiency on the bare steel, and also lower than the common design value of inhibition efficiency, i.e. 85%. After corrosion scales were removed, the general corrosion rate of test specimens decreased. **Conclusion** After submarine pipelines were applied, the CO₂ corrosion caused by the incorrect or insufficient usage of corrosion inhibitors should be avoided. If significant CO₂ corrosion was detected by testing iron ion content, the measures of pigging and pre-filming should be taken, and the type and amount of corrosion inhibitors should be adjusted.

KEY WORDS: corrosion scales; corrosion inhibitor; submarine pipeline; inhibition efficiency; CO₂ corrosion; carbon steel

缓蚀剂是海底管道常见的内防腐技术。在含 CO₂ 的油气田等酸性腐蚀环境中, 应用的缓蚀剂主要为“界面型”缓蚀剂。“界面型”缓蚀剂的分子结构中包括极性基团与非极性基团, 在酸和非水溶液中, 缓蚀剂分子中的极性基团能牢固地吸附在金属表面, 并由其分子中的疏水基团来阻挡水和其他去极化剂到达金属表面, 减弱介质对金属的腐蚀^[1-2]。因此, 缓蚀剂能否有效吸附于金属表面成为影响缓蚀剂效率的关键因素。

常见的缓蚀剂效果评价研究中, 往往以表面抛光打磨后的金属电极作为研究对象。然而在油气田实际生产运行过程中, 海管内壁状态远比实验室环境复杂得多, 管道内壁除了生成腐蚀产物膜以外, 还可能含有沉积砂、淤泥、石蜡、沥青、腐蚀产物 (FeS、FeCO₃ 等)、碳酸钙、硫酸钙等难溶颗粒。管道内壁表面状态将对缓蚀剂的实际作用效果产生较大影响^[3-5]。

目前, 关于抗 CO₂ 缓蚀剂的研究主要集中在缓蚀剂对所形成腐蚀产物膜的影响。Smith^[6]等研究缓蚀剂对多相流条件下腐蚀产物的影响, 发现缓蚀剂的使用不仅明显减薄了腐蚀产物膜的厚度, 而且提高了膜的致密度。Ramachandran^[7-8]利用分子动力学研究了缓蚀剂对腐蚀产物膜力学性能的影响, 其结果也表明缓蚀剂填充腐蚀产物膜的空隙后, 膜的弹性模量比水填充时要大, 提高了膜抗流体破坏能力。国内外的相关研究多侧重于缓蚀剂在使用过程中形成的腐蚀产物膜的变化, 对于尚未使用缓蚀剂时, 已经存在的腐蚀产物对缓蚀剂后续效果的影响, 仍缺乏相关工作和统一的认识。Jarragh 等^[9]在对科威特油气公司管网的研究中发现, 经常清管可以减少管道发生内腐蚀的倾向, 清管清除腐蚀产物的方法对缓蚀剂的效果影响有待进一步明确。因此, 本文将通过实验初步探索这一问题。

1 实验

1.1 方法

参照 ISO 11845—1995 和 JB/T 7901—1999 标准进行模拟实验设计和腐蚀速率的计算, 采用旋转圆柱电极法, 在高温高压反应釜中进行模拟实验材料在实际工况环境下的腐蚀行为。参照 GB/T 8650—2006 标准测定溶液气相 CO₂ 含量。根据 ISO 8407—1991 标准清除试样上的腐蚀产物, 采用失重法计算样品的平均腐蚀速率。

根据 SY/T 5273—2000, 样品的均匀腐蚀速率和缓蚀剂效率分别按式 (1) 和 (2) 计算。

$$\gamma_{\text{corr}} = 8.76 \times 10^4 \times (m_0 - m_t) / S \cdot t \cdot \rho \quad (1)$$

$$\eta = (\gamma_0 - \gamma_i) / \gamma_0 \times 100\% \quad (2)$$

式中: γ_{corr} 为均匀腐蚀速率 (mm/a); m_0 为实验前试样质量 (g); m_t 为实验后试样质量 (g); S 为试样受试总面积 (cm²); t 为实验时间 (h); ρ 为试样材料的密度, $\rho = 7.8 \text{ g/cm}^3$; η 为缓蚀效率 (%); γ_0 为不加缓蚀剂的均匀腐蚀速率 (mm/a); γ_i 为加缓蚀剂后的均匀腐蚀速率 (mm/a)。

1.2 设备

腐蚀模拟实验装置示意图如图 1 所示。实验材料经过加工制成弧形试样以便放入夹具, 实验前试样分别用 360[#] 和 800[#] 砂纸逐级打磨, 去离子水清洗, 丙酮除油。然后用 704 硅胶将试样密封固定在与高温高压釜配套的聚四氟乙烯夹具上, 仅裸露外圆表面。试验前腐蚀介质用 99.95% 高纯氮气除氧 4 h, 然后迅速把试样安装在夹具上, 关闭所有出口阀门, 再用高纯氮气除氧 1 h, 以除去安装过程进入的氧。之后通入 CO₂ 至饱和, 升温设定数值, 通过增压泵增压至设定值, 调转速至设定值, 实验开始计时, 气体出口用水封。

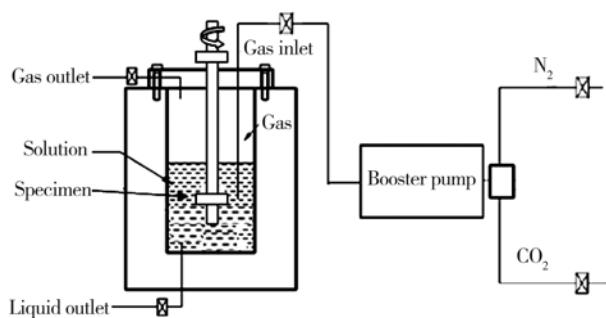


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Configuration diagram of experimental device

本次实验选择常用海底管线钢为实验试片材料,其化学成分(以质量分数计)为: C 0.12%, Si 0.20%, Mn 1.25%, P 0.012%, S 0.0044%, V \leq 0.01%, Nb 0.036%, Ti 0.018%, Cr 0.013%, Ni 0.021%, Mo \leq 0.01%, Cu 0.032%。

实验事先筛选了 4 种取自海上油田的常用缓蚀剂,分别为 H(咪唑啉类)、C(咪唑啉类)、T(咪唑啉类衍生物)、R(酰胺类)。经过缓蚀剂评价实验,选取了缓蚀效率较高的缓蚀剂 H。缓蚀剂评价实验采用缓蚀剂加注浓度为 50 mg/L,在流速 0.5 m/s、压力 4.5 MPa、温度 70 $^{\circ}$ C、CO₂ 分压 0.675 MPa 的条件下,通过失重法测试缓蚀剂 H 作用于裸钢表面的缓蚀效率。多次实验表明,缓蚀剂的缓蚀效率可达到 90%。

实验介质采用海上油田采出水模拟液,成分为: NaHCO₃ 2.849 g/L, NaCl 32.378 g/L, CaCl₂ 1.721 g/L, MgCl₂ 0.431 g/L。用去离子水和化学纯药品来配制,然后在密闭的玻璃容器中用高纯氮气除氧 8 h 以上,保存在密封容器中待用。

1.3 过程

1.3.1 样品预处理

取 5 片海底管道裸钢试片在高温高压反应釜中腐蚀 3 天,实验参数:压力 4.5 MPa,温度 70 $^{\circ}$ C, CO₂ 分压 0.675 MPa,流速 0.5 m/s。反应后获得已腐蚀试样 A₀、A₁、A₂、A₃、A₄,其中 A₀ 试片为空白样,其余样品进行后续实验。

1.3.2 已腐蚀表面缓蚀效率评价实验

为了评价缓蚀剂在已腐蚀管道表面的缓蚀效率,设置 B 组实验。根据 JB/T 7901—1999 推荐的缓蚀剂评价周期为 48~168 h,本实验的缓蚀剂评价周期取 168 h(7 天)。本实验保持前序实验温度、

压力、CO₂ 分压、流速不变,继续腐蚀 A₁ 试片 7 天,获得在已腐蚀表面继续腐蚀的试片 B₀。同样保持其他参数不变,A₂ 样品在加入 50 mg/L 缓蚀剂 H,继续腐蚀 7 天,获得已腐蚀表面加缓蚀剂继续腐蚀试片 B₁。通过测量 B₀ 和 B₁ 的腐蚀失重进而测定其分别的腐蚀速率,从而获得作用于已腐蚀试片表面缓蚀剂 H 的缓蚀效率。采用 SEM 观察 B₀ 和 B₁ 试片除锈后的表面形貌。

1.3.3 清除腐蚀表面缓蚀效率评价实验

通过清管可以清除部分腐蚀产物,为了评价清除腐蚀产物后缓蚀剂的缓蚀效率,设置 C 组实验,与 B 组实验不同,本实验首先清除 A₃ 和 A₄ 样品腐蚀产物。保持前序实验温度、压力、CO₂ 分压、流速不变,继续腐蚀 A₃ 试片 7 天,获得在已腐蚀表面继续腐蚀的试片 C₀。同样保持其他参数不变,A₄ 样品在加入 50 mg/L 缓蚀剂 H,继续腐蚀 7 天,获得已腐蚀表面加缓蚀剂继续腐蚀试片 C₁。通过测量 C₀ 和 C₁ 的腐蚀失重进而测定其分别的腐蚀速率,从而获得清除腐蚀表面缓蚀剂 H 的缓蚀效率。采用 SEM 观察 C₀ 和 C₁ 试片除锈后的表面形貌。

2 结果与评价

2.1 宏观表面形貌

图 2 为试样在不同试片除锈后的宏观表面形貌。经 CO₂ 腐蚀 3 天后,试样 A₀ 表面以均匀腐蚀为主,酸洗后表面凹凸不平。经 CO₂ 腐蚀 10 天后,试片 B₀ 表面膜层脱落严重,前期生成的腐蚀产物膜在流体冲刷下剥离,酸洗后表面微平;经 CO₂ 腐蚀 3 天,再加入缓蚀剂腐蚀 7 天后,试片 B₁ 表面保留有 CO₂ 预腐蚀阶段形成的部分腐蚀产物膜。在腐蚀 3 天后清除腐蚀产物再腐蚀 7 天的试片 C₀ 表面膜层破损严重,形成点蚀坑。试片 C₁ 表面腐蚀产物膜比较完整。

2.2 微观表面形貌

图 3 为试片表面腐蚀产物膜的微观表面形貌。SEM 照片显示,A₀、B₀、B₁ 试片膜层表面钙化比较严重,缓蚀剂 H 对腐蚀的抑制效果欠佳。虽然 C₀ 有部分点蚀出现,但是 C₀、C₁ 试片表面没有明显的钙化。

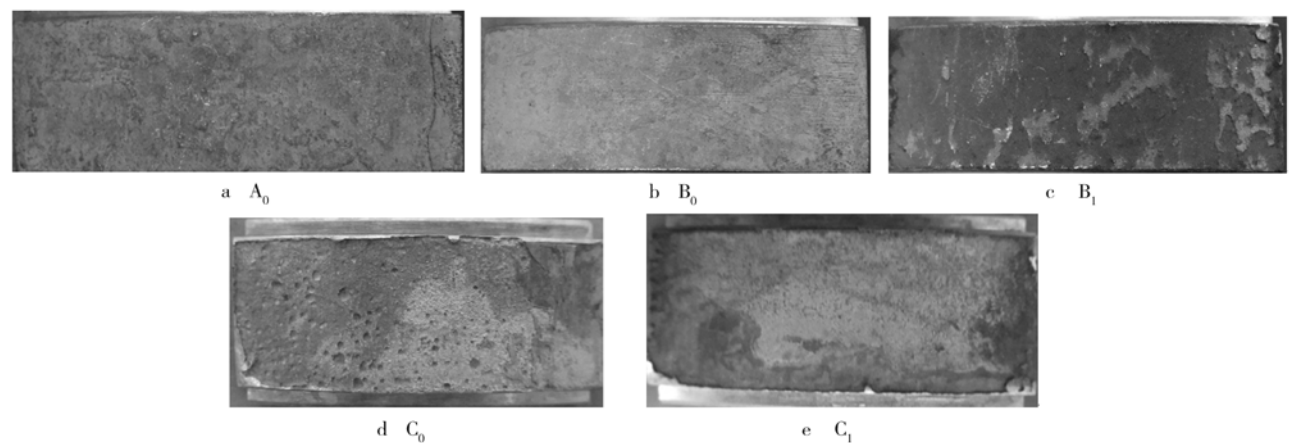


图 2 试片表面宏观形貌
Fig. 2 Macro surface morphology of the specimens

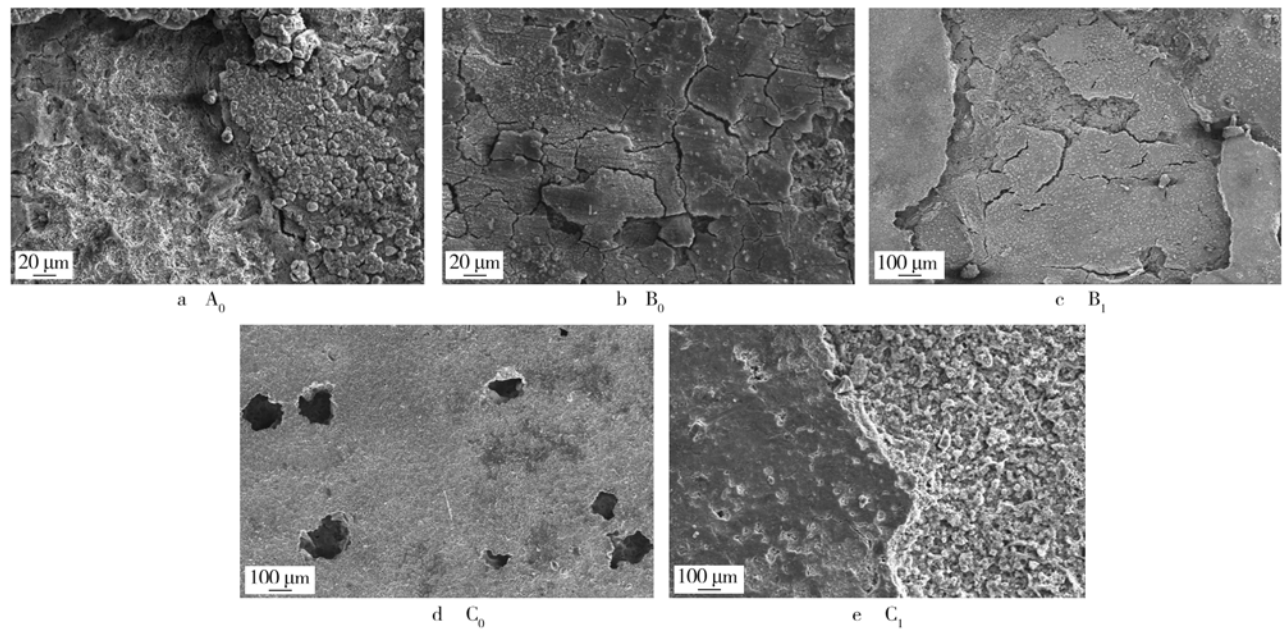


图 3 试片腐蚀产物膜的微观表面形貌
Fig.3 Micro surface morphology of the corrosion product film on the specimens

2.3 腐蚀速率和缓蚀效率

经过测定，试片的腐蚀速率和 B、C 两组的缓蚀效率见表 1。

B 组在已腐蚀的试片表面继续腐蚀，未加缓蚀剂的试样 B₀全面腐蚀速率为 5.62 mm/a，添加缓蚀

剂的试样 B₁全面腐蚀速率为 1.42 mm/a，由此可知，在已腐蚀的试片表面，缓蚀剂 H 的缓蚀效率为 75%，远低于缓蚀剂评价效率 90%。C 组试样清除了前 3 天的腐蚀产物的试片表面继续腐蚀，未加缓蚀剂的试样 C₀全面腐蚀速率为 4.25 mm/a，添加缓蚀剂的试样 C₁全面腐蚀速率为 0.83 mm/a，由此可知，在

表 1 腐蚀速率和缓蚀剂效率结果
Tab.1 Corrosion rate and inhibition efficiency result

Specimens label	Corrosion inhibitor H dose/(mg · L ⁻¹)	Corrosion scales	Weight loss/(g · m ⁻²)	Corrosion rate/(mm · a ⁻¹)	Inhibition efficiency/%
B ₀	0	As it is	845.76	5.62	75
B ₁	50	As it is	213.04	1.42	
C ₀	0	Cleared	639.71	4.25	80
C ₁	50	Cleared	125.56	0.83	

已清除腐蚀产物的试片表面,缓蚀剂 H 的缓蚀效率为 80%,高于 B 组实验缓蚀剂效率;在同样添加缓蚀剂的条件下,C₁ 全面腐蚀速率也低于 B₁。清除腐蚀产物后,缓蚀剂可直接作用于裸露的新鲜金属表面,从而提高了缓蚀效率;但清除腐蚀产物后,可以观察到先期 CO₂ 腐蚀在试样表面产生了点蚀坑,缓蚀剂作用不容易在金属表面形成完整的致密保护膜层,在一定程度上减弱了缓蚀效果。清除表面初期产生的腐蚀产物,可以降低全面腐蚀速率,同时提高缓蚀剂 H 的缓蚀效率,但其缓蚀效率仍然不高,低于缓蚀剂评价时的 90%,同时也低于设计时常用的缓蚀效率值 85%。

2.4 评价与建议

由以上实验结果可知,在经过 CO₂ 预腐蚀并覆盖腐蚀产物膜后,高效缓蚀剂 H 的缓蚀效率比作用于裸钢时降低;清除腐蚀产物后,虽然缓蚀剂 H 效率依然低于设计值,但比未清除前缓蚀效率有所提高,全面腐蚀速率有所降低。在海管运行中,一般采用通清管球的方式清理管道。Sooknah 等人^[10]提出,清管会去除管道中的腐蚀产物膜。Oliver 等^[11]在文中提出清管能增加缓蚀剂在减轻点蚀方面的效果,从而推迟失效与穿孔。由于普通泡沫清管球主要由多孔的、柔软抗磨的聚氨酯泡沫制成,与管道壁面产生的壁面剪切力小,可能无法清除腐蚀产物;硬质刮板清管球可能对腐蚀产物膜有清除效果,但可能存在卡球等风险。D. Liu 等人^[12]认为 N80 钢是否有预腐蚀膜对缓蚀剂的缓蚀效率有明显影响。因此为了减少清管后发生的腐蚀,有必要在清管后及时预膜。通常而言缓蚀剂的缓蚀效率与浓度存在正相关关系^[13-14],而且抑制点蚀所需的缓蚀剂剂量比抑制全面腐蚀所需的剂量大^[15],因此必要时应该加大缓蚀剂剂量或调整缓蚀剂类型来预防风险。

3 小结

经实验可知,在经过 CO₂ 预腐蚀并覆盖腐蚀产物膜后,缓蚀剂的缓蚀效果有所减弱,可能达不到预期的要求;清除腐蚀产物后,海底管道的全面腐蚀速率降低,缓蚀效率提高。因此,在海底管道投产后,应避免初期缓蚀剂加注不当或不足发生的 CO₂ 腐蚀,如果通过铁离子含量检测等方法已检测发生比较严重的 CO₂ 腐蚀,应及时采取清管和预膜措施,

必要时应及时调整缓蚀剂加注剂量或缓蚀剂类型。

参考文献

- [1] 曹楚南.腐蚀电化学[M].北京:化学工业出版社,2004: 235—236.
CAO Chu-Nan. Corrosion Electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 235—236.
- [2] 曹楚南,陈家坚.缓蚀剂在油气田中的应用[J].石油化工腐蚀与防护,1997,14(4):34—36.
CAO Chu-nan, Chen Jia-jian. Corrosion Inhibitor Application in Oil and Gas Fields[J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 1997, 14(4): 34—36.
- [3] HEFTER G T. Organic Corrosion Inhibitors in Natural Solutions[J]. Corrosion, 1997, 8(53): 657—665.
- [4] THEODORE M. Relating Corrosion Inhibitor Surface Active Properties to Field Performance Requirement[C]//The 57th NACE Annual Conference. Houston: Nace, 2002: 2298.
- [5] LIU C T. Evaluation of Film Life of Gas Well Inhibitor Using Ac Impedance Technique[C]//The 43th NACE Annual Conference. Houston: Nace, 1988: 281.
- [6] SUDIPTA S, Thomas S. The Effect of Flow on the Corrosion Product Layer in Presence of Corrosion Inhibitors[C]//The 57th NACE Annual Conference. Houston: Nace, 2002: 2277.
- [7] RAMACHANDRAN S, JOVANCICEVIC V. Molecular Modeling of the Inhibition of Mild Steel CO₂ Corrosion by Imidazolines[C]//The 53th NACE Annual Conference. Houston: Nace, 1998: 17.
- [8] RAMACHANDRAN S, CAMPBELL S, WARD M B. The Interactions and Properties of Corrosion Inhibitors with Byproduct Layers[C]//The 55th NACE Annual Conference. Houston: Nace, 2000: 25.
- [9] AMER J, SALEH S, SURYA P, et al. Corrosion and Integrity Management of a Segment of Kuwait Oil Company's Pipeline Network[C]//The 68th NACE Annual Conference. Houston: NACE, 2013: 2300.
- [10] PINT B A, MAZINASZ P J. Protective Aluminide Coating for NiCr Alloys in Combustion Environments[C]//The 63th NACE Annual Conference. Houston: NACE, 2008: 08503.
- [11] OLIVER K E, JOHN D G. Development of an Uncertainty Based Internal Corrosion Assessment for Oil and Gas Pipelines[C]//The 62th NACE Annual Conference. Houston: NACE, 2007: 07124.
- [12] LIU D, QIU Y B, TOMOE Y, et al. Interaction of Inhibitors with Corrosion Scale Formed on N80 Steel in CO₂-saturated NaCl Solution[J]. Materials and Corrosion, 2011, 62(12): 1153—1158.
- [13] JENKINS A E, MOK W Y, GAMBLE C G, et al. Development of Green Corrosion Inhibitors for Preventing under Deposit and Weld Corrosion[C]//SPE International Symposium on Oilfield Corrosion. Aberdeen, 2004.
- [14] TURGOOSE S, DICKEN G E, PALMER J W. Review of Issues Associated with Inhibition of Scale Deposit Covered Pipelines[C]//SPE International Oilfield Corrosion Symposium. Aberdeen, 2006.
- [15] OLIVER K E, JOHN D G. Development of an Uncertainty Based Internal Corrosion Assessment for Oil and Gas Pipelines[C]//The 62th NACE Annual Conference. Houston: NACE, 2007.